## JP2002085589

**Publication Title:** 

Multi-piece solid golf ball

#### Abstract:

In a multi-piece solid golf ball comprising a solid core and a cover of two inner and outer layers enclosing the solid core, the solid core has a deflection of at least 1.1 mm under an applied load of 294 N (30 kgf) and a surface and a center, the surface-center hardness difference given as a JIS-C hardness at the core surface minus a JIS-C hardness at the core center is up to 15 units, the cover inner layer is formed of a resin composition comprising as essential components. olefin-unsaturated carboxylic acid random copolymer. oléfin-unsaturated carboxylic acid-unsaturated carboxylate random copolymer, a metal ion neutralized product of each copolymer, or a mixture of each copolymer and the neutralized product, (b) a fatty acid having a molecular weight of at least 280 or derivative thereof, and (c) a basic inorganic metal compound capable of neutralizing acid groups in components (a) and (b), the Shore D hardness of the cover inner layer, the Shore D hardness of the cover outer layer, and the hardness relationship between the cover inner layer and the cover outer layer are adjusted, and the sum of dimple trajectory volumes each obtained by multiplying the volume of a dimple by the square root of a dimple diameter is optimized.

Data supplied from the esp@cenet database - http://ep.espacenet.com

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-85589 (P2002-85589A)

最終頁に続く

(43)公開日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ		テーマコード(参考)			
A 6 3 B	37/00		A63B 3	37/00	L	4 J O O 2		
					F			
	37/04		3	37/04				
	37/12		3	37/12				
C08K	3/22		C 0 8 K	3/22				
		審查請求	未請求一請求功	質の数12 OL (全	16 頁)	最終頁に続く		
(21)出願番号		特顧2000-274843(P2000-274843)	(71)出願人	592014104				
				プリヂストンスポ	ーツ株式	会社		
(22)出願日		平成12年9月11日(2000.9.11)		東京都品川区南大	井6丁目	22番7号		
			(72)発明者	樋口 博士				
				埼玉県秩父市大野	原20番地	プリヂストン		
				スポーツ株式会社	内			
			(72)発明者	下坂 浩貴				
				埼玉県秩父市大野	原20番地	プリヂストシ		
				スポーツ株式会社	内			
			(74)代理人	100079304				
				弁理士 小島 隆	司 (外	2名)		
						- 11 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -		

## (54) 【発明の名称】 マルチピースソリッドゴルフボール

# (57)【要約】

(修正有)

【解決手段】 ソリッドコアの294N(30kgf) 荷重負荷時の変形量が1.1 mm以上であり、コア表面のJIS-C硬度とコア中心のJIS-C硬度差(コア表面-コア中心)が15以下で、内層カバーが下記成分(a)~(c)、(a)オレフィンー不飽和カルボン酸ランダム共重合体、オレフィンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸エステルランダム共重合体若しくはこれら共重合体の金属イオン中和物、又は、これら共重合体、中和物の混合物、(b)分子量が280以上の脂肪酸又はその誘導体、(c)上記(a)、(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物を必須成分として配合する樹脂組成物にて形成されたものである。

【効果】 本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、飛距離が大きく、特にヘッドスピード40m/s程度のプレイヤーの使用に好適に対応し得るものである。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソリッドコアと、これを被覆する内外2層のカバーを有するマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアの294N(30kgf)

荷重負荷時の変形量が1.1mm以上であり、コア表面のJIS-C硬度とコア中心のJIS-C硬度差(コア表面-コア中心)が15以下で、上記内層カバーが下記成分(a)~(c)、

(a) オレフィンー不飽和カルボン酸ランダム共重合体、オレフィンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸エステルランダム共重合体若しくはこれら共重合体の金属イオン中和物、又は、これら共重合体、中和物の混合物 100質量部、(b) 分子量が280以上の脂肪酸又はその誘導体 5~80質量部、

(c)上記(a)、(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属

化合物

を必須成分として配合する樹脂組成物にて形成されたものであると共に、内層カバーのショアD硬度が45~65であり、上記外層カバーのショアD硬度が35~55であり、上記内層カバーより外層カバーが軟らかく形成され、かつディンプル体積にディンプル直径の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道体積の総和が530~750であることを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項2】 上記樹脂組成物のメルトインデックスが 0.5 dg/秒以上である請求項1記載のマルチピース ソリッドゴルフボール。

【請求項3】 外層カバーが熱可塑性又は熱硬化性のポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、アイオノマー樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又はこれらの混合物を主材として形成された請求項1又は2記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項4】 外層カバーが、芳香族又は脂肪族ジイソシアネートを用いて得られる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを主材として形成された請求項3記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項5】 外層カバーが、熱可塑性ポリウレタン系 エラストマーと、イソシアネート化合物との反応生成物 を主材として形成された請求項3記載のマルチピースソ リッドゴルフボール。

【請求項6】 樹脂組成物中の(b)成分が、1分子中に炭素原子数を18以上80以下含む脂肪酸又はその誘導体である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項7】 上記必須成分(a)、(b)中の酸基の50モル%以上が金属イオンで中和されたものである請求項1乃至6のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項8】 内層カバーが、上記(a)~(c)の必須成分100質量部に対して、オレフィン系エラストマー又はポリエステル系エラストマーを100質量部以下配合してなる樹脂組成物にて形成された請求項1乃至7のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項9】 内層カバーと外層カバーとの間に接着剤層を設けた請求項1乃至8のいずれか1項記載のゴルフ

ボール。

【請求項10】 接着剤層がウレタン樹脂系接着剤又は塩素化ポリオレフィン系接着剤を主材とし、膜厚0.1~30μmに形成された請求項9記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

0.1~10質量部

【請求項11】 ソリッドコアの比重が1.0~1.3 であり、内層カバーの比重が0.8~1.5であり、外層カバーの比重が0.9~1.3である請求項1月至10のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項12】 ディンプル中央部における縦断面形状の面積を $S_1$ 、このディンプルの直径に深さを乗じた面積を $S_2$ とした場合、 $S_1/S_2$ で示されるディンプル断面形状面積比の平均値SAが $0.58\sim0.68$ であり、全ディンプル数が $360\sim540$ である請求項1乃至11のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ソリッドコアと、これを被覆する内外2層のカバーを有するマルチピースソリッドゴルフボールに関し、更に詳述すると、特にヘッドスピード40m/s程度のプレイヤー使用に好適に対応し得るマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

#### [0002]

【従来の技術】現在、種々の構造のゴルフボールが提案されており、特にソリッドゴルフボール、中でも飛距離及びコントロール性(スピン量)、フィーリングの点でソリッドコアに複数層のカバーを被覆したマルチピースソリッドゴルフボールについての提案が数多くなされている(特開平4-244174号公報、同6-142228号公報、同7-24084号公報、同9-10358号公報、同11-104273号公報)。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、更に飛び性能に優れ、スピン特性が良好で、ウッド、アイアン、パターショットのフィーリングに優れ、しかも耐ササクレ性、耐久性に優れたマルチピースソリッドゴルフ

ボールが望まれている。

[0004]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記要望に応えるため鋭意検討を行った結果、ソリッドコアと、これを被覆する内外2層のカバーを有するマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアの294N(30kgf)荷重負荷時の変形量が1.1mm以上であり、コア表面のJIS-C硬度とコア中心のJIS-C硬度差(コア表面-コア中心)が15以下で、上記内層カバーが下記成分(a)~(c)、(a)オレフィンー不飽和カルボン酸ランダム共重合体、オレフィンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸エステルランダム共重合体若しくはこれら共重合体の金属イオン中和物、又は、これら共重合体、中和物の混合物、(b)分子量が280以上の脂肪酸又はその誘導体、(c)上記(a)、(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物を特定量必須

成分として配合する樹脂組成物にて形成されたものであると共に、内層カバーのショアD硬度が45~65であり、上記外層カバーのショアD硬度が35~55であり、上記内層カバーより外層カバーが軟らかく形成され、かつディンプル体積にディンプル直径の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道休積の総和が530~750とすることが有効であることを知見したものである。

【0005】即ち、本発明は、下記のマルチピースソリッドゴルフボールを提供する。

〔請求項1〕ソリッドコアと、これを被覆する内外2層のカバーを有するマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアの294N(30kgf)荷重負荷時の変形量が1.1mm以上であり、コア表面のJIS−С硬度とコア中心のJIS−С硬度差(コア表面−コア中心)が15以下で、上記内層カバーが下記成分(a)~(c)、

(a) オレフィンー不飽和カルボン酸ランダム共重合体、オレフィンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸エステルランダム共重合体若しくはこれら共重合体の金属イオン中和物、又は、これら共重合体、中和物の混合物 100質量部、(b)分子量が280以上の脂肪酸又はその誘導体 5~80質量部、(c)上記(a)、(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属

0.1~10質量部

を必須成分として配合する樹脂組成物にて形成されたものであると共に、内層カバーのショアD硬度が45~65であり、上記外層カバーのショアD硬度が35~55であり、上記内層カバーより外層カバーが軟らかく形成され、かつディンプル体積にディンプル直径の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道体積の総和が530~750であることを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボール。

化合物

〔請求項2〕上記樹脂組成物のメルトインデックスが 0.5dg/秒以上である請求項1記載のマルチピース ソリッドゴルフボール。

〔請求項3〕外層カバーが熱可塑性又は熱硬化性のポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、アイオノマー樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又はこれらの混合物を主材として形成された請求項1又は2記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

〔請求項4〕外層カバーが、芳香族又は脂肪族ジイソシアネートを用いて得られる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを主材として形成された請求項3記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

〔請求項5〕外層カバーが、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーと、イソシアネート化合物との反応生成物を主材として形成された請求項3記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

〔請求項6〕樹脂組成物中の(b)成分が、1分子中に 炭素原子数を18以上80以下含む脂肪酸又はその誘導 体である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のマルチ ピースソリッドゴルフボール。

〔請求項7〕上記必須成分(a)、(b)中の酸基の5 0モル%以上が金属イオンで中和されたものである請求 項1乃至6のいずれか1項記載のマルチピースソリッド ゴルフボール。

〔請求項8〕内層カバーが、上記(a)~(c)の必須成分100質量部に対して、オレフィン系エラストマー又はポリエステル系エラストマーを100質量部以下配合してなる樹脂組成物にて形成された請求項1乃至7のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

〔請求項9〕内層カバーと外層カバーとの間に接着剤層を設けた請求項1乃至8のいずれか1項記載のゴルフボール。

〔請求項10〕接着剤層がウレタン樹脂系接着剤又は塩素化ポリオレフィン系接着剤を主材とし、膜厚0.1~30μmに形成された請求項9記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

〔請求項11〕ソリッドコアの比重が1.0~1.3であり、内層カバーの比重が0.8~1.5であり、外層カバーの比重が0.9~1.3である請求項1乃至10のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

[請求項12] ディンプル中央部における縦断面形状の面積を $S_1$ 、このディンプルの直径に深さを乗じた面積を $S_2$ とした場合、 $S_1/S_2$ で示されるディンプル断面形状面積比の平均値SAが $0.58\sim0.68$ であり、

全ディンプル数が360~540である請求項1乃至1 1のいずれか1項記載のマルチピースソリッドゴルフボール

【0006】本発明のゴルフボールは、比較的低弾道で伸びのある飛び性能を有し、飛距離が大きく、しかもアイアンショットにおけるコンロール性が高い上、ウッド、アイアン、パターのいずれのクラブでショットした場合でも良好なフィーリングを有し、更にアイアンでコントロールショットした際における耐ササクレ性に優れ、耐久性に優れているものである。

【0007】この場合、本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、コアの硬度分布を小さくすることで、しっかりした心地良い打感と、良好な反発性を得ることができ、特にヘッドスピード40m/s程度のプレイヤーの使用に好適に対応するものである。また、同時に、熱安定性、流動性、成形性に優れ、良好で、優れた反発性を付与できる樹脂組成物にて内層カバーが形成されると共に、硬度が調整された内層カバーと、外層カバーと上記ソリッドコアとの相乗効果により、飛躍的に優れた反発性、耐久性、コントロール性の向上を図ることができるものである。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、ソリッドコアと、これを被覆する内層カバー及び外層カバーとの2層構造からなるカバーとを有する。

【0009】ここで、上記ソリッドコアは、ゴム組成物にて形成したものが好ましい。ゴム組成物としては、基材としてポリブタジエンを使用したものが好ましい。このポリブタジエンとしては、シス構造を少なくとも40%以上有する1、4ーシスポリブタジエンが好適に挙げられる。また、この基材ゴム中には、所望により該ポリブタジエンに天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴムなどを適宜配合することができる。ゴム成分を多くすることにより、ゴルフボールの反発性を向上させることができる。

【0010】また、上記ゴム組成物には、架橋剤としてメタクリル酸亜鉛、アクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、マグネシウム塩やトリメチロールプロパンメタクリレート等のエステル化合物を配合し得るが、特にアクリル酸亜鉛を好適に使用し得る。これら架橋剤の配合量は、上記基材ゴム100質量部に対し、10質量部以上、特に20質量部以上、上限として50質量部以下、特に39質量部以下とすることが好ましい。

【0011】上記ゴム組成物中には、通常、加硫剤が配合されているが、この加硫剤中には、1分間で半減期を迎える温度を155℃以下とするパーオキサイドが含まれていることが推奨され、その配合量は加硫剤全体の30質量%以上、特に40質量%以上であり、その上限は特に制限されないが、70質量%以下であることが好ましい。このようなパーオキサイドとしては、市販品を挙

げることができ、例えばパーへキサ3M(日本油脂社製)、パークミルD(日本油脂社製)、Luperco 231XL、Luperco 101XL(共にアトケム社製)等が挙げられる。その配合量は、基材ゴム100質量部に対し、0.2質量部以上、特に0.6質量部以上、上限として2.0質量部以下、特に1.5質量部以下とすることができる。

【0012】更に、必要に応じて、老化防止剤や比重調整の充填剤として酸化亜鉛や硫酸バリウム等を配合することができる。

【0013】上記成分を配合して得られるソリッドコア 組成物は、通常の混練機、例えばバンバリーミキサーや ロール等を用いて混練し、コア用金型に圧縮又は射出成 形し、成形体を架橋剤及び共架橋剤が作用するのに十分 な温度、例えば架橋剤としてジクミルパーオキサイドを 用い、共架橋剤としてアクリル酸亜鉛を用いた場合に は、通常約130~170℃、特に150~160℃で 10~40分、特に12~20分の条件にて適宜加熱硬 化して所定の硬度分布になるようにソリッドコアを製造 する。

【0014】上記ゴム組成物は、公知の方法で加硫・硬化させてソリッドコアを製造することができるが、その直径は30mm以上、好ましくは33mm以上、更に好ましくは35mm以上であり、上限として40mm以下、好ましくは39mm以下、更に好ましくは38mm以下とすることが好ましい。

【0015】また、このソリッドコアは、294N(30kgf)の荷重を負荷した場合における変形量が1.1mm以上であることが必要であり、好ましくは1.2mm以上、あり好ましくは1.4mm以上、更に好ましくは1.5mm以上であり、上記294N(30kgf)荷重負荷時の変形量が上記値より小さいと、フィーリングが硬くなり、好ましくない。また、上限としては、2.5mm以下、より好ましくは2.3mm以下、更に好ましくは2.1mm以下であることがよく、上記変形量が大きすぎると、反発性及び耐久性が低下するおそれがある。

【0016】本発明のソリッドコアは、コアの中心のJIS-C硬度と、該コアの表面JIS-C硬度との差を適正化することにより、しっかりした心地良い打感と良好な反発性が付与されるもので、コア表面のJIS-C硬度からコア中心のJIS-C硬度を引いた硬度差がJIS-C硬度で15以下であることを要し、特に14以下、好ましくは13以下、更に好ましくは12以下であり、下限として0以上、特に1以上、より好ましくは2以上である。このような硬度差を設けることで、特にヘッドスピード40m/s程度のプレイヤーの使用に好適に対応し得、上述したような優れた性能を発揮できる。【0017】本発明において、コア中心とコア表面の各JIS-C硬度については、特に制限されるものではな

く、コアの中心JIS-C硬度は、通常30以上、特に35以上、より好ましくは40以上、上限として75以下、特に70以下、更には65以下であることが好ましく、また、コアの表面JIS-C硬度は、通常40以上、特に45以上、更には50以上、上限として90以下、特に85以下、更には80以下であることが好ましい。

【0018】上記ソリッドコアの比重は1.0以上、特により好ましくは1.05以上、更に好ましくは1.1 以上、上限として1.3以下、より好ましくは1.25以下、更に好ましくは1.2以下であることが好ましい。

【0019】本発明において、上記内層カバーは、下記成分(a)~(c)を必須成分として配合する樹脂組成物にて形成されることを要する。

(a) オレフィンー不飽和カルボン酸ランダム共重合体、オレフィンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸 エステルランダム共重合体若しくはこれら共重合体の金属イオン中和物、又は、これら共重合体、中和物の混合物、(b)分子量が280以上の脂肪酸又はその誘導体、(c)上記(a)、(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物。

【0020】ここで、上記(a)~(c)を必須成分とする樹脂組成物は、熱安定性、流動性、成形性が良好で、反発性に優れたゴルフボールを得ることができるものである。まず、この材料について説明する。

【0021】(a)成分のオレフィンとしては、通常炭素数2以上、上限として8以下、特に6以下のものであることが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等が挙げられ、特にエチレンであることが好ましい。

【0022】また、不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、特にアクリル酸、メタクリル酸であることが好ましい。

【0023】更に、不飽和カルボン酸エステルとしては、上述した不飽和カルボン酸の低級アルキルエステルが好適で、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル等を挙げることができ、特にアクリル酸ブチル(n-アクリル酸ブチル、i-アクリル酸ブチル)であることが好ましい。

【0024】本発明の(a)成分のランダム共重合体は、上記各成分を公知の方法に従ってランダム共重合させることにより得ることができる。ここで、ランダム共重合体中に含まれる不飽和カルボン酸の含量(酸含量)は、通常2質量%以上、好ましくは6質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、上限としては25質量%以下、好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質

量%以下であることが推奨される。酸含量が少ないと反発性が低下する可能性があり、多いと耐久性が低下する可能性があり、

【0025】本発明の(a)成分のランダム共重合体の中和物は、上記ランダム共重合体中の酸基を部分的に金属イオンで中和することによって得ることができる。ここで、酸基を中和する金属イオンとしては、例えば、N $a^+$ 、K $^+$ 、Li $^+$ 、Zn $^{++}$ 、Cu $^{++}$ 、Mg $^{++}$ 、Ca $^{++}$ 、Co $^{++}$ 、Ni $^{++}$ 、Pb $^{++}$ 等が挙げられるが、好ましくはNa $^+$ 、Li $^+$ 、Zn $^{++}$ 、Mg $^{++}$ であり、更に好ましくは2n $^+$ であることが推奨される。これら金属イオンのランダム共重合体の中和度は、特に限定されるものではない。このような中和物は公知の方法で得ることができ、例えば、上記ランダム共重合体に対して、上記金属イオンのギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物、水酸化物及びアルコキシド等の化合物を使用して導入することができる。

【0026】本発明の(a)成分としては、例えば、ニュクレルAN4311、同AN4318、同1560(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、ハイミラン1554、同1557、同1601、同1605、同1706、同1855、同1856、同AM7316(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、サーリン6320、同7930、同8120、同8940、同9910、同9945、同8945(いずれも米国デュポン社製)等が挙げられ、特に、亜鉛イオン中和型アイオノマー樹脂(ハイミランAM7316等)を好適に使用できる。

【0027】本発明の(b)成分は、分子量280以上の脂肪酸又はその脂肪酸誘導体であり、上記(a)成分と比較して分子量が極めて小さく、樹脂組成物の流動性向上に寄与する成分で、混合物の溶融粘度の著しい増加に寄与するものである。また、本発明の脂肪酸(誘導体)は、分子量が280以上で高含量の酸基(誘導体)を含むため、反発性の損失を抑制することができるものである。

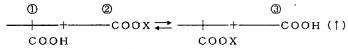
【0028】本発明で用いる(b)成分の脂肪酸又はその脂肪酸誘導体は、アルキル基中に二重結合又は三重結合を含む不飽和脂肪酸(誘導体)であっても、アルキル基中の結合が単結合のみにより構成される飽和脂肪酸

(誘導体)であってもよいが、1分子中の炭素数は、通常18以上、特に20以上、好ましくは22以上、更に好ましくは24以上である。上限として80以下、特に60以下、好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であることが推奨される。炭素数が少ないと、耐熱性の改善が達成できない可能性がある上、酸基の含量が多すぎて(a)成分中に含まれる酸基との相互作用により流動性の改善の効果を少なくする場合がある。一方、炭素数が多い場合には、分子量が大きくなるため、流動性改質効果が少なくなる可能性がある。

【0029】(b)成分の脂肪酸として、具体的には、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸などが挙げられ、特に、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸を好適に用いることができる。

【0030】また、本発明の脂肪酸誘導体は、脂肪酸の酸基に含まれるプロトンを置換したものが挙げられ、このような脂肪酸誘導体としては、金属イオンにより置換した金属せっけんが例示できる。金属せっけんに用いられる金属イオンとしては、例えば、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$  、 $\text{Al}^{+++}$  、 $\text{Ni}^{++}$  、 $\text{Fe}^{+++}$  、 $\text{Fe}^{+++}$  、 $\text{Cu}^{++}$  、 $\text{Sn}^{++}$  、 $\text{Pb}^{++}$  、 $\text{Co}^{++}$  等が挙げられ、特に $\text{Ca}^{++}$  、 $\text{Mg}^{++}$  、 $\text{Zn}^{++}$  が好ましい。

【0031】(b)成分の脂肪酸誘導体として、具体的には、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸亜鉛等が挙げられ、特にステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウ



- ① アイオノマー樹脂中に含まれる未中和の酸基
- ② 金属せっけん
- ③ 脂肪酸

#### X 金属原子

【0035】このような問題を解決すべく、本発明の内層カバー材は、(c)成分の上記(a)成分と(b)成分中に含まれる酸基を中和する塩基性無機金属化合物を必須成分として配合する。(c)成分の配合で、上記(a)成分と(b)成分中の酸基が中和され、これら各成分配合による相乗効果により、加熱混合物の熱安定性が高まると同時に、良好な成形性が付与される上、内層カバー材として使用することによりボールの反発性が向上するという優れた特性が付与できる。

【0036】ここで、(c)成分は、上記(a)成分及び(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物であれば、特に制限されるものではないが、反応性が高く、反応副生成物に有機物を含まないため、熱安定性を損なうことなく、加熱混合物の中和度を上げることができる点から、特に、水酸化物であることが推奨される。

【0037】ここで、塩基性無機金属化合物に使われる 金属イオンとしては、例えば、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、C ム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛を好適に使用することができる。

【0032】なお、上述した(a)成分及び(b)成分の使用に際しては、公知の金属せっけん変性アイオノマー(USP5312857, USP5306760, W098/46671公報等)を(a)成分及び(b)成分を併用したものとして使用することもできる。

【0033】本発明の(c)成分は、上記(a)成分及び(b)成分中の酸基を中和することができる塩基性無機金属化合物である。(c)成分の配合は、以下の理由による。即ち、(a)成分及び(b)成分のみ、特に金属変性アイオノマー樹脂のみ(例えば、上記特許公報に記載された金属せっけん変性アイオノマー樹脂のみ)を加熱混合すると、下記に示すように金属せっけんとアイオノマーに含まれる未中和の酸基との交換反応により脂肪酸が発生する。この発生した脂肪酸は熱的安定性が低く、成形時に容易に気化するため、成形不良の原因となるばかりでなく、発生した脂肪酸が成形物の表面に付着した場合、塗膜密着性が著しく低下する原因になる。

[0034]

【化1】

a\*\*、Mg\*\*、Zn\*\*、Al\*\*\*、Ni\*\*、Fe\*\*、Fe\*\*、Cu\*\*、Mn\*\*、Sn\*\*、Pb\*\*、Co\*\*等が挙げられ、無機金属化合物としては、これら金属イオンを含む塩基性無機金属化合物、具体的には、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられるが、上述したように水酸化物が好適

【0038】本発明の内層カバー材は、上述したように(a)成分、(b)成分及び(c)成分を配合してなり、熱安定性、成形性、反発性の向上が図れるものであるが、これら成分の配合量は(a)成分100質量部に対し、(b)成分の配合量を5質量部以上、特に10質量部以上、更には15質量部以上配合することを要する。上限として80質量部以下、好ましくは40質量部以下、更に好ましくは25質量部以下配合することを要する。(c)成分の配合量は、0.1質量部以上、特に1質量部以上、更には2質量部以上、上限としては10質量部以下、特に8質量部以下、更には6質量部以下にすることを要する。(b)成分の配合量が少なすぎる

で、(a)成分、特にアイオノマー樹脂との反応性の高

い水酸化カルシウムを好適に使用できる。

と、溶融粘度が低くなり加工性が低下し、多すぎると耐久性が低下するため、内層カバーとして所望の性質が得られず、ひいてはゴルフボールの性能劣化につながる。 また、(c)成分の配合量が少なすぎると、熱安定性、反発性の向上が見られず、多すぎると、過剰の塩基性無機金属化合物により組成物の耐熱性がかえって低下する。

【0039】本発明の内層カバー材は、上述した材料をそのまま使用しても、上記混合物に他の材料を適宜配合してもよいが、更に加熱混合物としてのメルトインデックス(JIS-K6760(試験温度190℃、試験荷重21N(2.16kgf)にて測定))を調製して使用することが好ましく、メルトインデックスが0.5dg/秒以上、好ましくは1.0dg/秒以上、更に好ましくは1.5dg/秒以上とすることが推奨される。なお、上限としては、通常20dg/秒以下、好ましくは15dg/秒以下であることが推奨される。加熱混合物のメルトインデックスが少なすぎると加工性が著しく低下してしまう場合がある。

【0040】上記内層カバー材は、更に、赤外吸収測定において通常検出される1690~1710cm<sup>-1</sup>のカルボニル伸縮振動に帰属する吸収ピークの吸光度に対する、1530~1630cm<sup>-1</sup>のカルボキシラート伸縮振動に帰属する吸収ピークにおける相対吸光度(カルボキシラート伸縮振動に帰属する吸収ピークの吸光度/カルボニル仲縮振動に帰属する吸収ピークの吸光度)として特定されたものであることが好ましい。

【0041】ここで、カルボキシラート伸縮振動は、プロトンを解離したカルボキシル基(金属イオンにより中和されたカルボキシル基)を、カルボニル伸縮振動は未解離のカルボキシル基の振動をそれぞれ示すが、それぞれのピークの強度比は中和度に依存する。一般的に用いられる中和度が約50モル%のアイオノマー樹脂の場合、それぞれのピークの吸光度比は約1:1である。

【0042】本発明の内層カバー材は、材料としての熱安定性、成形性、反発性を改良するために、上記カルボキシラート伸縮振動に帰属するピークの吸光度が、カルボニル伸縮振動によるピークの吸光度の少なくとも1.5倍以上であることが推奨され、好ましくは2倍以上であり、更に好ましくはカルボニル伸縮振動に帰属するピークが存在しないものであることが推奨される。

【0043】また、本発明の内層カバー材は、熱安定性を熱重量測定により測定することができるが、熱重量測定において、25℃における重量を基準とした250℃における減量率が、通常2質量%以下、好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であることが推奨される。

【0044】本発明の内層カバー材は、上述した(a)成分、(b)成分及び(c)成分を必須成分とするものであるが、必須成分(a)成分、(b)成分中の酸基の

通常50モル%以上、特に55モル%以上、好ましくは 60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、最も 更に好ましくは80モル%以上が中和されたものである ことが推奨され、このように高中和化を図ることによ り、上述した(a)成分と(b)成分の脂肪酸(誘導 体)のみを使用した場合に問題となる交換反応をより確 実に抑制し、脂肪酸の発生を防ぐことができ、熱的な安 定性が著しく増大し、成形性が良好で、従来の内層カバ 一材、特にアイオノマー樹脂と比較して反発性の著しく 増大した材料とすることができる。この場合、上記材料 の中和化は、高中和度と流動性をより確実に両立するた めに、上記必須成分の酸基が遷移金属イオンと、アルカ リ金属イオン及び/又はアルカリ土類金属イオンとで中 和されていることが推奨され、遷移金属イオンがアルカ リ(土類)金属イオンと比較してイオン凝集力が弱いた め、必須成分中の酸基の一部を中和し、流動性の著しい 改良を図ることができる。

【0045】この場合、遷移金属イオンと、アルカリ (土類)金属イオンのモル比は適宜調整されるが、通常 10:90~90:10、特に20:80~80:20 であることが好ましい。遷移金属イオンのモル比が少ないと、流動性を改善する効果が十分に得られない可能性があり、モル比が高いと、反発性が低下する可能性がある。

【0046】ここで、上記金属イオンとして、具体的には、遷移金属イオンとしては、亜鉛イオン等、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとしては、ナトリウムイオン、リチウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオン等が挙げられる。

【0047】なお、酸基が遷移金属イオンとアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとで中和された加熱混合物を得る方法は、特に制限されるものではなく、例えば、遷移金属イオン(亜鉛イオン)により中和する方法の具体的な例として、脂肪酸に亜鉛せっけんを用いる方法、(a)成分として亜鉛イオン中和物を含める方法、(c)成分の塩基性無機金属化合物に亜鉛酸化物を用いる方法などが挙げられる。

【0048】本発明の内層カバー材中には、打撃時のフィーリング改善と反発性を更に向上させるために、上記必須成分に加え、任意成分として、(a)成分以外の種々の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーを配合することができ、このような熱可塑性エラストマーとして、例えば、ポリオレフィン系エラストマー、ボリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリエステル系げられ、特にポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーの使用が推奨される。

【0049】より詳細には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、消リプ

ロピレン、ゴム強化オレフィンポリマー、フレキソマー、プラストマー、酸変性物を含む熱可塑性エラストマー(スチレン系ブロックコポリマー、水素添加ポリブタジエンエチレンプロピレンゴム)、動的に加硫されたエラストマー、エチレンアクリレート、エチレンビニルアセテート等が挙げられる。市販品として、具体的には、三井・デュポンポリケミカル社製「HPR」、JSR社製「ダイナロン」等が挙げられる。

【0050】本発明において、上記ポリオレフィン系エ ラストマー、ポリエステル系エラストマー等の任意成分 の配合は、上記(a)~(c)の必須成分100質量部 に対し、通常100質量部以下、特に80質量部以下、 更に60質量部以下、より好ましくは50質量部以下、 更に好ましくは40質量部以下配合することが推奨さ れ、下限として0質量部以上、特に5質量部以上、更に 10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に 好ましくは20質量部以上配合することが推奨される。 【0051】なお、上記内層カバー材中には、更に必要 に応じて種々の添加剤を調製し得、このような添加剤と して、具体的には、顔料、分散剤、老化防止剤、紫外線 吸収剤、光安定剤などを加えることができる。このよう な添加剤として、より具体的には、酸化亜鉛、硫酸バリ ウム、二酸化チタン等の無機充填剤を挙げることがで き、また、これら無機充填剤の配合量は、通常30質量 %以下、好ましくは20質量%以下、下限として1質量 %以上配合することができる。

【0052】本発明の内層カバーは、上述した(a)~(c)を必須成分とし、熱安定性、流動性、成形性が良好で、反発性に優れたゴルフボールを得ることができる樹脂組成物にて形成されるものであるが、形成方法は公知の方法を採用することができる。例えば、上記樹脂組成物を加熱温度150~250℃、混合機として、例えば、混練型二軸押出機、バンバリー、ニーダー等のインターナルミキサーなどを用いて混練し、内層カバー材の調製を行う。なお、混練条件、混練方法等については、適宜調製することができる。

【0053】更に、内層カバーの比重は0.8以上、より好ましくは0.9以上、更に好ましくは0.92以上、最も好ましくは0.93以上であり、また上限としては1.5以下、特に1.2以下、より好ましくは1.16以下、更に好ましくは1.1以下、最も好ましくは1.05以下であることが好ましい。

【0054】なお、上記内層カバーの厚さは0.5mm以上、より好ましくは0.9mm以上、更に好ましくは1.1mm以上であり、上限としては3.0mm以下、より好ましくは2.5mm以下、更に好ましくは2.0mm以下であることが推奨される。

【0055】また、本発明の内層カバーは、適正化されたショアD硬度を有するものであるが、ショアD硬度については、後述する。

【0056】次に、本発明の外層カバーは、特に制限されないが、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を主材としてなる材料にて形成することが好ましい。外層カバーの主材として、具体的には、熱可塑性又は熱硬化性のボリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、アイオノマー樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又はこれらの混合物等を挙げることができる。これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。このような市販品としては、サーリン6320、ハイミラン1855、サーリン8120等を例示でき、詳しくは後述する。

【0057】また、上記外層カバーの主材に対しては、 更に任意成分として、上記以外の熱可塑性エラストマー 等のポリマーを配合することができる。任意成分のポリ マーとして、具体的には、ポリアミド系エラストマー、 スチレン系ブロックエラストマー、水添ポリブタジエ ン、エチレンー酢酸ビニル(EVA)共重合体等を配合 し得る。

【0058】本発明の外層カバー材は、上記A成分の主材のみを単独で使用してもよいが、上記外層カバーの主材100質量部に対し、上記任意成分のポリマーを、通常の質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以下、より好ましくは50質量部以下、より好ましくは50質量部以下配合し得る。配合に当たっては、硬度調整、反発性改良、流動性改良、接着性の向上等の目的に応じて適宜調整することができる。

【0059】本発明において、外層カバーは、主材として、特に熱可塑性ポリウレタン系エラストマー又はアイオノマー樹脂を用いることが好ましい。ここで、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの分子構造は、ソフトセグメントを構成する高分子ポリオール化合物と、ハードセグメントを構成する単分子鎖延長剤と、ジイソシアネートからなる。

【0060】高分子ポリオール化合物としては、特に制限されるものではないが、ポリエステル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、コポリエステル系ポリオール及びポリカーボネート系ポリオール等が挙げられ、ポリエステル系ポリオールとしては、ポリカプロラクトングリコール、ポリ(エチレンー1,4ーアジペート)グリコール、ポリ(ブチレンー1,4ーアジペート)グリコール等、コポリエステル系ポリオールとしては、ポリ(ジエチレングリコールアジペート)グリコール等、ポリカーボネート系ポリオールとしては、(ヘキサンジオールー1,6ーカーボネート)グリコール等、ポリエーテル系ポリオールとしては、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。これらの数平均分子量は約600~5000、好ましくは1000~3000である。

【0061】ジイソシアネートとしては、カバーの耐黄

変性を考慮して、脂肪族ジイソシアネートが好適に用いられる。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4(2,4,4)ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、リジンジイソシアネート(LDI)などが挙げられるが、特にHDIが他の樹脂とのプレンドする際の相溶性の点から好ましい。

【0062】単分子鎖延長剤としては、特に制限されず、通常の多価アルコール、アミン類を用いることができ、具体的には1、4ーブチレングリコール、1、2ーエチレングリコール、1、3ープロピレングリコール、1、6ーヘキシレングリコール、1、3ーブチレングリコール、ジシクロヘキシルメチルメタンジアミン(水添MDA)、イソホロンジアミン(IPDA)などが挙げられる。

【0063】上記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、粘弾性測定によるtanδピーク温度が-15℃以下、特に-16℃以下、下限として-50℃以上であるものが軟らかさ、反発性の点から好ましい。

【0064】このような熱可塑性ポリウレタン系エラストマーとしては、市販品を用いることができ、例えばパンデックスT7298(-20C)、同T7295(-26C)、同T7890(-30C)(DIC・バイエルポリマー社製)などのジイソシアネートが脂肪族であるものが挙げられる。なお、括弧内の数字はいずれもtan $\delta$ ピーク温度を示す。

【0065】本発明の外層カバー材としては、上述した 熱可塑性ポリウレタン系エラストマーと後述するイソシ アネート化合物との反応生成物を用いることもでき、こ れによりアイアン打撃時の表面耐久性を更に向上させる ことができる。

【0066】ここで、上記イソシアネート化合物としては、従来のポリウレタンに関する技術において使用されているイソシアネート化合物はいずれも使用できるものであり、これらに限定されることはないが、例えば芳香族イソシアネート化合物としては、2.4ートルエンジイソシアネート、2.6ートルエンジイソシアネート及びこの両者の混合物、4.4ージフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4,

4 ービフェニルジイソシアネート等が挙げられる。また、上記芳香族イソシアネート化合物の水添物、例えばジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いることもできる。更に、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、オクタメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0067】更に、イソシアネート化合物としては、末端に2個以上のイソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基と活性水素を有する化合物とを反応させた

ブロックイソシアネート化合物や、イソシアネートの二 量化によるウレチジオン体等が挙げられる。

【0068】上記イソシアネート化合物の配合量は、上記熱可塑性ポリウレタン系エラストマー100質量部に対して、通常0.1質量部以上、好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上、上限として10質量部以下、好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下とすることがよく、少なすざると十分な架橋反応が得られず、物性の向上が認められず、多すぎると経時、熱、紫外線による変色が大きくなる、熱可塑性を失ってしまう、反発の低下等の問題が生じる場合がある。

【0069】また、上述したように、本発明の外層カバーは、アイオノマー樹脂を主材として形成したものであってもよく、ソリッドゴルフボールのカバー材として通常使用されるアイオノマー樹脂を主材として形成することができる。アイオノマー樹脂として具体的には、ハイミラン1855(三井・デュポンポリケミカル社製)、サーリン8120、同8320、同6320(米国デュポン社製)等を挙げることができ、2種以上のアイオノマー樹脂を組み合わせて用いることもできる。また、必要により、アイオノマー樹脂に顔料、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、可塑剤等の公知の添加剤を配合することもでき、外層カバーは、酸化亜鉛、硫酸バリウム、二酸化チタン等の無機充填剤を1質量%以上、特に1.5質量%以上、上限としては30質量%以下、特に20質量%以下含有してもよい。

【0070】本発明の外層カバーは、上述した材料のいずれを使用する場合であっても、比重が調整されることが好ましく、通常0.9以上、好ましくは0.95以上、更に好ましくは1.0以上、上限として1.3以下、好ましくは1.25以下、更に好ましくは1.22以下であることが好ましい。

【 O O 7 1 】上記外層カバーの厚さは、 O . 5 mm以上、好ましくは O . 9 mm以上、更に好ましくは 1 . 1 mm以上、上限として 2 . 5 mm以下、好ましくは 2 . 3 mm以下、更に好ましくは 2 . 0 mm以下であることが好ましい。

【0072】この場合、上記内層カバー及び外層カバーの合計厚さ(カバー全体の厚さ)は、通常1.0mm以上、好ましくは1.5mm以上、更に好ましくは2.0mm以上、上限としては5.5mm以下、好ましくは4.5mm以下、更に好ましくは3.5mm以下とすることが好ましい。

【0073】本発明においては、上記内層カバーと、外層カバーとのショアD硬度との適正化が要求され、内層カバーの場合、ショアD硬度が45以上、特に47以上、更に49以上、好ましくは50以上、更に好ましくは52以上、最も好ましくは54以上であり、また上限としては65以下、特に63以下、好ましくは61以

下、更に好ましくは60以下、より好ましくは59以下、より更に好ましくは58以下、最も好ましくは57以下とすることが必要である。内層カバーが軟らかすぎると反発性が低下し、逆に硬すぎると打感が硬くなる。【0074】一方、外層カバーのショアD硬度は35以上、好ましくは38以上、より好ましくは40以上、更に好ましくは42以上であり、また55以下、好ましくは53以下、より好ましくは52以下、更に好ましくは50以下であることが必要である。外層カバーが軟らかすぎるとスピンがかかりすぎ、飛距離が低下する。逆に硬すぎると打感が硬くなり、スピン性能も低下してしまう。

【0075】本発明において、上記外層カバーの硬度は、内層カバーの硬度より軟らかく形成されるものである。この場合、外層カバーの硬度は、内層カバーの硬度よりショアD硬度で、通常2以上、特に5以上、好ましくは7以上、更に好ましくは9以上、上限として30以下、特に25以下、より好ましくは20以下の硬度差を有することが推奨される。硬度差が少なすぎると、スピンがかかりすぎて飛距離が低下する傾向があり、硬度差が多すぎると、耐久性が低下する場合がある。

【0076】上記内層カバーと外層カバーとの間には、打撃時の耐久性を向上させる目的のために、接着剤層を設けることができる。この場合、接着剤としては、エポキシ樹脂系接着剤、ビニル樹脂系接着剤、ゴム系接着剤などを挙げることもできるが、特にはウレタン樹脂系接着剤、塩素化ポリオレフィン系接着剤を用いることが好ましく、市販品として、レザミンD6208(大日精化工業社製:ウレタン樹脂系接着剤)、RB182プライマー(日本ビーケミカル社製:塩素化ポリオレフィン系接着剤)等を好適に使用することができる。

【0077】この場合、接着剤層の形成をディスパージョン塗装にて行うことができるが、ディスパージョン塗装に用いるエマルジョンの種類に限定はない。エマルジョン調製用の樹脂粉末としては、熱可塑性樹脂粉末でも熱硬化性樹脂粉末でも用いることができ、例えば酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、EVA(エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂)、アクリル酸エステル(共)重合樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂等を使用することができる。これらの中で、特に好ましいのはエポキシ樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、熱アクリル酸エステル

(共) 重合樹脂であり、中でも熱可塑性ウレタン樹脂が 好適である。

【0078】なお、接着剤層の厚さは $0.1\mu$ m以上、特に $0.2\mu$ m以上、とりわけ $0.3\mu$ m以上、上限として $30\mu$ m以下、特に $25\mu$ m以下、とりわけ $20\mu$ m以下とすることが好ましい。

【0079】本発明において、上記外層カバーにはディンプルが形成されるが、この場合、ディンプル体積にデ

ィンプル直径の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道体積の総和が530~750であることが必要である。

【0080】即ち、ゴルフボールにおいて最も要求される特性は、飛距離が大きいということである。この場合、ランを考慮すると、トータル飛距離の点で低弾道のゴルフボールが有利な点が多いが、本発明者は多数のデータを分析した結果、ディンプル体積にディンプル直径の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道体積の総和(総ディンプル弾道体積)が仰角を支配することを見出した。そして、この総ディンプル弾道体積を最適な値にすることで、ボールの飛びに対するバラツキを抑えることができ、また好ましくはこれに加えて下記に説明するディンプル断面形状面積比を最適な値とすることで、同じ仰角でもよりキャリーを伸ばすことができ、伸びのある低弾道ディンプルを開発することに成功した

【0081】更に詳述すると、本発明のゴルフボールは、上述したように、ディンプル体積にディンプル直径の平方根を乗じることによって得られるディンプル弾道体積VTの総和(総ディンプル弾道体積TVT)が530~750であるものである。この場合、TVTの下限は530以上、好ましくは550以上、より好ましくは580以上、更に好ましくは600以上であり、上限は750以下、好ましくは730以下、より好ましくは700以下、更に好ましくは670以下である。

【0082】ここで、本発明において、図1に示したように、ディンプル10中央部における縦断面を見たとき、図1における左右の最高点が水平になるようにした場合での最高点をディンプルエッジE、Eとし、このエッジE、E間をディンプルの直径Diとする。また、上記エッジE、Eを結んだ線分からディンプル最深部までの距離をディンプル深さD。とする。従って、ディンプル体積Vは、上記エッジに囲まれる部分のディンプル体積となる。更に、ディンプルの縦断面形状の面積Sid、図1において斜線部分である。

【0083】即ち、本発明におけるTVTは、各ディンプルのVT(=V $\times$ D $_{i}$ 0.5)の総和である。このTVTの値により、おおよその弾道高さがわかる。通常、TVTが小さいと仰角が大きくなり、TVTが大きいと仰角が小さくなる。本発明は、上述したように、TVTを上述した範囲とするものであり、TVTが小さすぎると、高弾道になりすぎてランが十分出ず、トータル飛距離が低下する。また、TVTが大きすぎると、低弾道になりすぎてキャリー不足となり、同様に飛距離が低下する。更に、本発明のTVTの範囲外では、キャリーのバラツキが大きくなり、いずれも性能の安定性に欠けるものである。

【0084】なお、本発明のゴルフボールは、ロフト角9.5°のドライバーを用いてヘッドスピード40m/

sでショットした場合の仰角が8.6°以上、特に8.7°以上であり、また9.3°以下、より望ましくは9.2°以下、更に望ましくは9.1°以下、最も望ましくは9.0°以下であることが好ましい。

【0085】また、本発明においては、ディンプル中央部における縦断面形状の面積を $S_1$ 、このディンプルの直径 $D_i$ に深さ $D_e$ を乗じた面積を $S_2$ とした場合、 $S_1$ / $S_2$ で示されるディンプル断面形状面積比 $S_0$ の平均値SAが0.58~0.68であり、更にこの場合、全ディンプルの少なくとも80%のディンプルが0.58~0.68のディンプル断面形状面積比 $S_0$ を有することが好ましい。

【0086】ここで、 $S_1$ ,  $D_i$ ,  $D_e$ については、上述した定義通りである。また、 $S_2$ は、図1において、1点鎖線で囲まれた長方形の面積である。更に、SAは、各ディンプルの $S_0$ の総和をディンプル総数nで割った値である。

【0087】本発明においては、このようにSAが好ましくは0.58以上、より好ましくは0.60以上、更に好ましくは0.62以上であり、上限として0.68以下、より好ましくは0.67以下、更に好ましくは0.66以下であることが推奨される。SAが小さすぎるとランの出にくい弾道となりやすく、SAが大きすぎるとキャリーの出にくい弾道となる場合がある。

【0088】また、全ディンプルのうち80%以上、より好ましくは88%以上、更に好ましくは94%以上が、 $S_0$ が0.58~0.68の範囲にあることが好ましい。SAが上記範囲にあっても、全ディンプルの80%以上のディンプルの $S_0$ が上記範囲にないと、キャリー、ラン共に劣るという不利が生じる場合がある。

【0089】なお、本発明において、ディンプル形状は、通常平面円形であり、その直径は1.8mm以上、より好ましくは2.4mm以上、更に好ましくは3.0mm以上であり、また上限として4.6mm以下、より好ましくは4.4mm以下、更に好ましくは4.2mm以下であることが好ましい。深さは0.08mm以上、より好ましくは0.10mm以上、更に好ましくは0.12mm以上であり、上限として0.22mm以下、より好ましくは0.20mm以下、更に好ましくは0.19mm以下であることが好ましい。

【0090】ディンプルの総数nは、通常360個以上、好ましくは370個以上、更に好ましくは380個以上であり、上限としては540個以下、好ましくは500個以下、更に好ましくは450個以下である。この場合、ディンプルは、その直径が互いに異なる2種以上、より好ましくは3種以上、また直径が互いに異なる6種以下、特に5種以下の組み合わせである多種ディンプルであることが好ましい。また、深さが互いに相違してもよい。従って、互いにVTが相違する3種以上であり、また10種以下、特に8種以下のディンプルの組み

合わせとすることが好適である。

【0091】上記ディンプルの配列方法は、公知の方法を採用し得、上記ディンプルが均等に配置されていれば特に制限されないが、8面体配列、20面体配列、半球を2~6に等分割するなどの球面分割法を採用し得、その分割領域内にディンプルを配置する方法とすることができる。なお、これらの方法に微修正を施す方法もとることができる。この場合、ディンプル表面占有率は69%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは72%以上、上限として85%以下、特に82%以下、更には77%以下であることが好ましい。

【0092】本発明のゴルフボールは、通常、上記カバー上に更に塗装を施すことによって製品とされるが、本発明のゴルフボールは、ボールに荷重980N(100kg)をかけたときの圧縮変形量(以下、100kgf硬度という)が通常2.0mm以上、好ましくは2.2mm以上、更に好ましくは2.5mm以上、上限として4.0mm以下、好ましくは3.7mm以下、更に好ましくは3.5mm以下であることが推奨される。100kgf硬度が小さすぎると打感が硬くなる傾向となり、逆に大きすぎると耐久性及び反発性が低下するおそれがある。

【0093】本発明のゴルフボールの直径、重さは、ゴルフ規則に従うものであるが、直径42.67mm以上で、44mm以下、より好ましくは43.5mm以下、更に好ましくは43mm以下の範囲に形成することが好ましい。また、重さは45.92g以下で、下限として44.5g以上、より好ましくは44.8g以上、更に好ましくは45.0g以上、最も好ましくは45.1g以上の範囲が好ましい。

#### [0094]

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体 的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるも のではない。

【0095】〔実施例、比較例〕常法に従い、表1.2 に示すソリッドコア上に、表3に示す内層カバー、表4 に示す外層カバーを順次形成すると共に、表5.6に示 すディンプルを均一に形成し、表7.8に示すスリーピ ースソリッドゴルフボールを製造した。この場合、接着 剤を使用したゴルフボールについては、下記の接着剤を 公知の方法に従い使用した。

実施例1,2、比較例1,8:レザミンD6208(大日精化工業社製:ウレタン樹脂系接着剤)

実施例3.4:RB182プライマー(日本ビーケミカル社製:塩素化ポリオレフィン系接着剤)

【0096】得られたゴルフボールについて、下記方法で飛び試験を行い、またスピン量、フィーリング、耐ササクレ性、連続耐久性を評価した。結果を表7、8に示す。

#### 【0097】飛び試験

ミヤマエ社製スイングロボットを用い、ドライバーでヘッドスピード(HS)40m/sで各ボールを20発ずつ打撃し、キャリー、トータル飛距離を測定した。

#### <使用クラブ>

ヘッド: ブリヂストンスポーツ社製, J's-MET AL, ロフト角9.5°, SUS630ステンレス, ロストワックス製法

シャフト: ハーモテックプロ, HM-70, LK (先調子), 硬さX

#### 【0098】スピン量

#W1及びサンドウェッジ(#SW, ヘッドスピード(HS)20m/s)について、インパクト直後のボールの挙動を写真撮影し、写真解像により算出した。

#### 【0099】フィーリング

#W1及びパター(#PT)について、プロゴルファー3名により実打したときの感触を下記基準により評価した。

○: 軟らかい

△:やや硬い

×:硬い

#### 【0100】耐ササクレ性

スイングロボットにより、サンドウェッジ(#SW, ヘッドスピード38m/s)でボールを任意に2ケ所打撃し、これを目視評価した。

◎: 非常に良好

〇:良好

△:普通

×:劣る

## 【0101】連続耐久性

フライホイール打撃M/Cを用い、ヘッドスピード38 m/sで繰り返し打撃して、ボールが破壊するまでの打撃回数の多少により評価した。

〇:良好

△:普通

×:悪い

【0102】なお、表1~表8中に記載した主な組成物は、下記の通りである。

**②**ジクミルパーオキサイド:日本油脂社製 パークミル

②パーオキサイド:アトケム社製 Luperco 1 01XL

液状モノマーSR-351:サートマー社製トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)

ダイナロン: JSR社製ポリブタジエン水素添加物 ハイトレル: 東レ・デュポン社製熱可塑性ポリエステル

ハイトレル: 果レ・アュボン社製熱可塑性ボリエステル 系エラストマー

ニュクレル: 三井・デュポンポリケミカル社製エチレン ーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体及びエチ レンーメタクリル酸共重合体

PEBAX: アトケム社製熱可塑性ポリアミド系エラストマー

サーリン:米国デュポン社製アイオノマー樹脂

ハイミラン:三井・デュポンポリケミカル社製アイオノ マー樹脂

(サーリン、ハイミランについて括弧内は中和金属を示す)

ポリブタジエン: JSR社製 JSR BR11

老化防止剤A:大内新興化学社製 ノクラック NS6 老化防止剤B:吉富製薬社製 ヨシノックス 425 パンデックス:DIC・バイエルポリマー社製熱可塑性 ポリウレタン系エラストマー

ジフェニルメタンジイソシアネート:日本ポリウレタン T業計製

ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート: 住友バイエルウレタン工業社製

トランスポリイソプレン: クラレ社製 TP-301 **③**パーオキサイド: アトケム社製 Varox 230 XL

[0103]

【表1】

	□ア組成(	付号部/	実施例							
'			1	2	3	4	5			
	ポリプタジエン			100	100	100	100			
①ジクミルパーオキサイド			1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			
硫酸バリウム			11.7	11.7	13.7	13.7	22.0			
亜鉛華			5	5	5	5	5			
	老化防山	L剤 A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
ペンタク	ロロチオフ	フェノール亜鉛塩	1	1	1	1	1			
	アクリル	酸亜鉛	29.6	29.6	25.9	25.9	33.3			
	第1段	温度(℃)	145	145	135	135	150			
加磁条件	第1段	時間(分)	30	30	40	40	25			
加强东午	第2段	温度(℃)			170	170				
		時間(分)			10	10				

	フ組成(	E PAI	<u> </u>				比較例				
			1	2	3	4	5	5	7	- 8	9
	ポリブタジエン		100	100	100	100	100	100	100	100	100
① <sup>*</sup>	クミルバー	ーオキサイド	1.2	1.2	1.2			12	1.2	12	1.2
	2)バーオ	キサイト				0.8	1.2				
	硫酸八	Jウム	0.7	19.1	22.4			13.6	24.0	1.2	12.3
	亜鉛草		3.8	5	5	35	18.5	5	5	5	5
	老化防止剤 A		0.2	0.2	0.2	0.8		02	0.2	0.2	0.2
	老化防」	L剤 B					0.5				
液	伏モノマー	-SR-351				. 5					
ペンタク	ロロチオン	エノール亜鉛塩	1	1	1			1	1	1	1
	アクリル	<b>致亜鉛</b>	39.2	33.3	35.5	12.2	25.0	34.0	27.4	34.8	29.6
	第1段	温度(℃)	155	160	160	145	145	180	160	160	160
+n Far 65, 64	25 I EX	時間(分)	15	18	16	25	25	16	16	16	16
加研条件	第2段	温度(℃)				165	165				
		時間(分)				5	5				

[0105]

【表3】

P	内層カバー材(	質量部)	а	b	G	d	a	f	g	h	l i	i
	ニュクレル	LAN431B	100		15	15						
	ニュクレ	ル1560			85							
	ハイミランA	M7316(Zn)		100								
	ハイミラン	1706(Zn)				42.5						
	ハイミラン	1605(Na)				42.5						
(a) 成分	ハイミラン	1557(Zn)							50			
	ハイミラン1605(Na)								50			
	サーリン	3940(Na)								75		
	サーリンタ	910(Zn)						-		25		
	サーリンの	945(Zn)										26
	サーリンE	3945(Na)										_26
(b) 成分		ニン酸	20	20	20	20						
(c)成分	水酸化力	ルシウム	4.5	3.0	5.0	3.0						
	ハイトレ	ル4047					100					
l	PEBA	X3533						100				
	ダイナロ	ン6100P										48
		ヒチタン	2	2	2	2			5.1			5.1
その他	ポリブタ	ジエンゴム									100	
		レ酸亜鉛									40	
	垂	鉛華									12.5	
		止剤 B									0.5	
i	ジクミルバ	ーオキサイド									1.5	
加硫条件	温度(℃)									160		
וונג	饭米汁	時間(分)									20	
G	中和度	(%)	80	79	61	66	-	-	50 以下	50 以下	_	50 以下

[0106]

【表4】

$\overline{}$	外層カバー材(質量部)	Α	В	С	D	E	F		Н	
⊢		- А	-					G		
1	パンデックスT7890		<u> </u>		100		ļ			
1	パンデックスTR3080	30		50						
	パンデックスT7298	70	100	50						
1+1	ニュクレルAN4212C					30				
他	サーリン8120						100		60	
樹脂組	ハイミラン1605					20				
成	ハイミラン1706					20			40	
物	ハイミラン1855					30				50
1"	ハイミラン1856									50
İ	二酸化チタン	2.7	2.7	2.7	2.7	4	5.1		5.1	5.1
	シ フェニルメタンシ イソシアネート	1	1							
	シ シクロヘキシルメタンシ イソシアネート			1.5	1.5					
	トランスポリイソプレン							60		
	ポリブタジェン							40		
ובו	酸化亜鉛							5		
A	二酸化チタン							17		
組	ウルトラマリンフ ルーカラー							0.5		
成	アクリル酸亜鉛							35		
物	③パーオキサイド							2.5		
	100 温度(°C)							150		
	加硫条件 時間(分)							8		

[0107]

【表5】

	ディンプル			実施例		
	142210	1 2		3	4	5
	総数	72	72	72	72	72
1	直径(mm)	4.080	4.100	4.040	4.100	4.040
	深さ(mm)	0.183	0.163	0.167	0.163	0.167
	総数	200	200	200	200	200
2	直径(mm)	3.980	3.950	3.940	3.950	3.940
	深さ(mm)	0.174	0.154	0.155	0.154	0.155
	総数	120	120	120	120	120
3	直径(mm)	3.180	3.140	3.180	3.140	3.180
	深さ(mm)	0.133	0.128	0.129	0.128	0.129
①~	①~③総ディンブル数		392	392	392	392
平均SA		0.649	0.649	0.593	0.649	0,593
総ディン	プル弾道体積(mm <sup>3.5</sup> )	694.3	615.4	546.4	615.4	546.4

[0108]

【表6】

	ディンブル		比較例									
	112210		2	3	4	5	6	7	8	9		
П	総数	54	72	72	150	156	156	72	288	150		
0	直径(mm)	4.100	4.040	4.040	3.650	4.027	4.027	4.000	3.850	3.650		
	深さ(mm)	0.210	0.177	0.167	0.150	0.152	0.152	0.200	0.175	0.150		
	総数	174	200	200	210	204	204	200	72	210		
2	直径(mm)	3.850	3.940	3.940	3.500	3.638	3.638	3.850	3.250	3.500		
	深さ(mm)	0.210	0.165	0.155	0.150	0.137	0.137	0.193	0.170	0.150		
П	総数	132	120	120		60	60	120	42			
3	直径(mm)	3.400	3.100	3.180		2.487	2.487	3.400	2.500			
Ш	深さ(mm)		0.139	0.129		0.095	0.095	0.170	0.170			
	①~③総ディンプル数		392	392	360	420	420	392	402	360		
	平均SA		0.574	0.593	0.627	0.643	0.643	0.686	0.889	0.627		
総	ディンプル弾道体積(mm <sup>3, 5</sup> )	854.5	540.3	546.4	513.4	602.3	602.3	839.9	800.3	513.4		

[0109]

· 【表7】

				実施例			
		1	2	3	4	5	
	外径(mm)	36.00	36.00	36.40	36.40	38.40	
שר	JIS-C硬度差(表面-中心)	14	14	3	3	10	
٠, ١	30kgf荷重变形量(mm)	1.74	1.74	2.02	2.02	1.46	
	比重	1.150	1,150	1.152	1.152	1.214	
	稚類	а	ь		d	С	
	ショアD硬度	51	51	60	80	60	
内層カバー	比重	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	
	厚さ(mm)	1,55	1.55	1.65	1,65	1,55	
	接着剤	有	有	有	有	無	
	種類	A	В	С	D	E	
外層カバー	比重	1.183	1.183	1.183	1.183	0.980	
	厚さ(mm)	1.79	1,80	_ 1.50	1.50	1.59	
	ショアロ硬度	47	50	45	42	49	
ポール	重量(g)	45.30	45.37	45.35	45.37	45.25	
1110	外径(mm)	42.67	42.89	42.69	42.70	4267	
	キャリー(m)	180.0	182.0	186.5	182.5	188.0	
	トータル(m)	201.5	202,0	204.0	202.5	203.0	
	スピン(rpm)	3204	3146	3101	3158	3162	
	フィーリング		0	0	0	0	
#W1 HS40	彈道形態	低めでやや せり上がり 仲びのある 弾道	低めで伸び のある弾道	やや高めで あるが伸び のある弾道	低めで伸び のある弾道	やや高めで あるが伸び のある弾道	
#SW	HS20 アプローチスピン(rpm)	6302	6231	6331	6377	6237	
	#PT フィーリング	0	0		0	0	
	耐ササクレ性	0	0	0	0	0	
	連続耐久性	1_0	0	0	0	0	

[0110]

【表8】

						比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	外径(mm)	35.5	36.4	36.0	38.1	34.9	38.5	36.5	35.7	36.6
שב ד	JIS-C硬度差(表面-中心)	16	18	18	10	10	18_	19	18	19
ar.	30kgf荷量变形量(mm)	1.01	1 46	1 29	1.74	202	1.40	1.91	1 35	1.74
	比重	1.107	1.199	1.221	1.177	1.155	1.171	1.212	1.105	1.153
	種類	0	f	8	ħ	1	е	В	•	_1_
内層カバー	ショアD硬度	40	42	60	60	69	40	60	40	51
Man/-	比重	1.12	1.01	0.97	0.98	1.15	1.12	0.97	1.12	0.95
	厚さ(mm)	1.63	1 80	1.75	0.95	2.50	1.60_	1.60	1.50	1.60
	接着剃	有	無	無	無	無	無	無	有	無
	在類	С	F	E	G	E	Н	1	В	8
# Wtuf -	比重	1.183	0.980	0.980	0.980	0.980	0.980	0.980	1.183	1.183
外層カバー	厚さ(mm)	1.98	1.34	1.60	1.35	1.40	1.50	1.50	1.50	1.45
	ショアロ硬度	45	45	49	45	49	53	55	42	50
-#t. 11	王丑(g)	45.40	45.25	45.30	45.30	45.30	45.40	45.35	45.30	45.30
ボール	外径(mm)	42.70	42.87	42.70	42.72	42.70	42.70	42.70	42.70	42.70
	キャリー(m)	170.5	180.5	180.0	181.0	168.0	178.0	169.0	173.0	181.5
	トータル(m)	189.0	196.5	197.0	195.5	192.5	194.5	190.0	194.0	196.0
	スピン(rpm)	3448	3360	3118	3125	2888	3420	2885	3442	3112
#W1	フィーリング	×	Δ	0	Δ	0	Δ	0	0	0
HS40	彈道形態	低すさて ドロップ してしま う弾道	やや高く 吹けあが る弾道	やや高 めである が伸び のある弾 近	高めで吹 けあがる 弾道	低めでド ロップし てしまう 弾道	低めで打 ち出しか ら吹けあ がってし まう葬蓋	低すさて ドロップ してしま う弾道	低すざて ドロップ してしま う弾道	高めで吹 けあがる 弾道
#SW HS20アプローチスピン(rpm)		6352	6348	6220	6152	6086	6211	5903	6304	6111
	IPT フィーリング	0	0	0	0	×	0_	0	0	0
	耐ササクレ性	Δ	Δ	0	×	×	Δ	0	0	0
	運続耐久性	0	0	0	×	×	0	0	0	0

【0111】上記の結果より、本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、いずれも、優れた飛び性能、スピン性能を有し、ドライバー、アイアン、パター打撃のいずれにおいても良好な打感を得ることができるものである上、耐ササクレ性、耐久性に優れたものであった。【0112】これに対し、比較例のマルチピースソリッドゴルフボールは、いずれも本発明の内層カバー材にて形成されておらず、以下の点で欠点を有するものであった。

〔比較例1〕コアの硬度差が大きすぎ、内層カバーのショアD硬度が軟らかすぎ、内層カバーが外層カバーに比べて軟らかく、ドライバーでの打感が悪く、弾道が低すぎてドロップしてしまい、飛距離が低下するものであった

〔比較例2〕内層カバーのショアD硬度が軟らかすぎ、 内層カバーに比べ外層カバーの硬度が高く、弾道が比較 的高く吹けあがり、飛距離が低下するものであった。

〔比較例3〕コアの硬度差が大きすぎ、内層カバー材に アイオノマー樹脂が単独で使用されたもので、実施例6 に近い構造であるが、飛距離に劣るものであった。

〔比較例4〕弾道が高すぎて吹けあがり、飛距離に劣る ものであった。外層カバーはバラタカバーで、ササクレ が発生し、反発性が低下し、生産性も低下していた。

〔比較例5〕内層カバーのショアD硬度が高すぎ、ゴム 組成であり、耐久性が悪く、パット時の打感も悪いもの であった。

〔比較例6〕内層カバーが軟らかすぎ、内層カバーより

外層カバーの硬度が高く、スピンが多くなりすぎ、低めから吹けあがる弾道になり、飛距離が低下するものであった

〔比較例7〕内層カバー材料がアイオノマー樹脂であ り、弾道が低すぎてドロップし、飛距離が低下するもの であった

〔比較例8〕内層カバーが軟らかく、内層カバーより外層カバーの硬度が高く、弾道が低すぎてドロップし、飛距離が低下するものであった。

〔比較例9〕内層カバー材料がオレフィン系エラストマーとアイオノマー樹脂であり、弾道が高すぎて吹けあがり、飛距離が低下するものであった。

## [0113]

【発明の効果】本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、飛距離が大きく、しかもコントロール性に優れ、フィーリングが良好である上、耐久性に優れ、特にヘッドスピード40m/s程度のプレイヤーの使用に好適に対応し得るものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるディンプル形状の説明図である。

#### 【符号の説明】

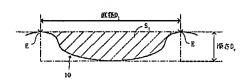
10 ディンプル

D<sub>i</sub> 直径

D。 深さ

E エッジ

# 【図1】



フロントページの続き

FΙ (51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号 テーマコード(参考) CO8K 5/09 C 0 8 K 5/09 CO8L 23/02 COSL 23/02 23/26 23/26 67/02 67/02 (72)発明者 市川 八州史 Fターム(参考) 4J002 BB04W BB04X BB07X BB08W 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン BB14W BB14X BB17W BB17X

スポーツ株式会社内 (72)発明者 竹末 倫也 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン

均土県株文市大野県20番地 フリナストンスポーツ株式会社内

BB14W BB14X BB17W BB17X BB23W BB23X DE057 DE077 DE087 DE107 DE227 DE237 EF056 EG026 EG036 EG046 FD010 GC01 GF00